

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-120883

(43)Date of publication of application : 07.06.1986

(51)Int.Cl.

C09K 11/61
G21K 4/00

(21)Application number : 59-240452

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 16.11.1984

(72)Inventor : KATO TAKAYUKI
HOSOI YUICHI
TAKAHASHI KENJI

(54) PHOSPHOR AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a phosphor having improved stimulated emission brightness when excited with electromagnetic waves after radiation irradiation, by mixing starting materials in such a proportion as to give a specified composition and firing the mixture under specified conditions.

CONSTITUTION: A starting material mixture is prepd. in such a quantity as to give a relative ratio stoichiometrically satisfying formula I. The mixture is fired at $400\text{W}1,300^\circ\text{C}$ in a neutral or weakly reducing atmosphere to obtain a bivalent europium-activated alkaline earth metal halide phosphor of formula II (wherein MII is Ba, Sr, Ca; X, X' are each Cl, Br, I; $1 \leq a \leq 10$; $0 < b \leq 3 \times 10^{-2}$; $0 < x \leq 0.2$). The phosphor is very useful as a phosphor for radiation image converting panels which are used in medical radiography such as X-ray photographing in medical examination and industrial radiography for non-destructive inspection of materials.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

Best Available Copy

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-120883

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和61年(1986)6月7日

C 09 K 11/61
G 21 K 4/00

7215-4H
6656-2G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑰ 発明の名称 蛍光体およびその製造法

⑱ 特 願 昭59-240452

⑲ 出 願 昭59(1984)11月16日

⑳ 発 明 者 加 藤 隆 之 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

㉑ 発 明 者 細 井 雄 一 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

㉒ 発 明 者 高 橋 健 治 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

㉓ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 南足柄市中沼210番地

㉔ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

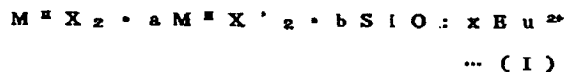
明 細 書

1. 発明の名称

蛍光体およびその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 組成式(I):



(ただし、M^{II}はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XおよびX'はいずれもCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつX≠X'であり；そして、aは0.1≦a≦10.0の範囲の数値であり、bは0<b≦3×10⁻²の範囲の数値であり、xは0<x≦0.2の範囲の数値である)

で表わされる二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物系蛍光体。

2. 組成式(I)におけるbが10⁻²≦b≦10⁻¹の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

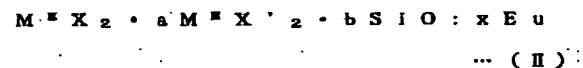
3. 組成式(I)におけるaが0.25≦a≦6.0の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

4. 組成式(I)におけるM^{II}がBaであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

5. 組成式(I)におけるXおよびX'がそれぞれ、ClおよびBrのいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

6. 組成式(I)におけるxが10⁻²≦x≦10⁻¹の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

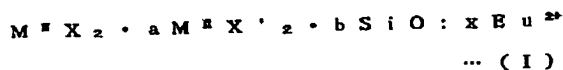
7. 化学量論的に組成式(II):



(ただし、M^{II}はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XおよびX'はいずれもCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつX≠X'であり；そし

て、 a は $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 b は $0 < b \leq 3 \times 10^{-2}$ の範囲の数値であり、 x は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である）

に対応する相対比となるように蛍光体原料混合物を調整したのち、この混合物を中性雰囲気もしくは弱還元性雰囲気中で 400 乃至 1300°C の範囲の温度で焼成することを特徴とする組成式(I)：



(ただし、 M^{II} 、 X 、 X' 、 a 、 b および x の定義は前述と同じである)

で表わされる二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物系蛍光体の製造法。

8. 組成式(II)における b が $10^{-4} \leq b \leq 10^{-2}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

9. 組成式(II)における a が $0.25 \leq a \leq 6.0$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

3

[発明の背景]

二価のユーロビウムで賦活したアルカリ土類金属ハロゲン化合物系蛍光体の一種として、従来より二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化合物蛍光体($M^{\text{II}}FX : Eu^{2+}$ 、ただし M^{II} は Ba 、 Sr および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり、 X は弗素以外のハロゲンである)がよく知られている。この蛍光体は、 X 線などの放射線で励起すると近紫外発光(瞬時発光)を示し、また、 X 線などの放射線を照射したのち可視乃至赤外領域の電磁波で励起すると近紫外発光(遅延発光)を示すものである。

また、上記の二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化合物蛍光体とは別の蛍光体として、本出願人は、下記組成式で表わされる新規な二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体について、既に特許出願している(特願昭58-193161号)。



10. 組成式(II)における M^{II} が Ba であることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

11. 組成式(II)における X および X' がそれぞれ、 Cl および Br のいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

12. 組成式(II)における x が $10^{-4} \leq x \leq 10^{-2}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

13. 蛍光体原料混合物の焼成を 500 乃至 1000°C の範囲の温度で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の分野]

本発明は、蛍光体およびその製造法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、二価のユーロビウムにより賦活されているアルカリ土類金属ハロゲン化合物系蛍光体およびその製造法に関するものである。

4

(ただし、 M^{II} は Ba 、 Sr および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； X および X' は Cl 、 Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり；そして a は $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 x は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

この二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体は、上記の出願明細書に記載されているようにその X 線回折パターンから、前記 $M^{\text{II}}FX : Eu^{2+}$ 蛍光体とは結晶構造を異にする別種の蛍光体であることが判明しており、 X 線、紫外線、電子線などの放射線を照射すると 405nm 付近に発光極大を有する近紫外乃至青色発光(瞬時発光)を示すものである。また、この蛍光体に X 線、紫外線、電子線などの放射線を照射した後 $450 \sim 1000\text{nm}$ の波長領域の電磁波で励起すると、近紫外乃至青色領域に発光(遅延発光)を示す。従って、 X 線撮影などに用いられる放射線増感スクリーン、および蛍光体の遅延性を

利用する放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として有用なものである。

このように有用な蛍光体においても、その輝度発光輝度は少しでも高いものであることが望まれている。

【発明の要旨】

本発明は、X線などの放射線を照射したのち450～1000nmの波長領域の電磁波で励起したときの輝度発光輝度の向上した上記の新規な二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体およびその製造法を提供することを目的とするものである。

本発明者は、上記目的を達成するために、上記の新規な二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体について種々の研究を行なった。その結果、該蛍光体に特定量の一酸化ケイ素を添加して得られる蛍光体は、高輝度の輝度発光を示すことを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち本発明の蛍光体は、組成式(I)：

7

くは弱還元性雰囲気中で400乃至1300℃の範囲の温度で焼成することを特徴とする。

本発明は、上記の新規な二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体に特定量の一酸化ケイ素を添加することにより、蛍光体にX線などの放射線を照射したのち450～1000nmの波長領域の電磁波で励起したときの輝度発光輝度の向上を実現するものである。

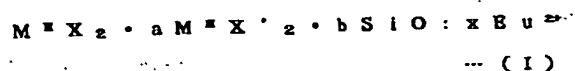
【発明の構成】

本発明の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体は、たとえば、次に記載するような製造法により製造することができる。

まず、蛍光体原料として、

- 1) BaCl₂、SrCl₂、CaCl₂、BaBr₂、SrBr₂、CaBr₂、BaI₂、SrI₂およびCaI₂からなる群より選ばれる少なくとも二種のアルカリ土類金属ハロゲン化物、
- 2) SiO₂(一酸化ケイ素)、および
- 3) ハロゲン化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩など

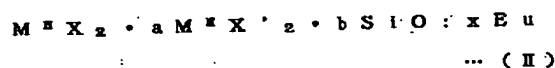
9



(ただし、M^{II}はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XおよびX'はいずれもCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつX=X'であり；そして、aは0.1≤a≤10.0の範囲の数値であり、bは0<b≤3×10⁻²の範囲の数値であり、xは0<x≤0.2の範囲の数値である)

で表わされる二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体である。

また本発明の蛍光体の製造法は、化学量論的に組成式(II)：



(ただし、M^{II}、X、X'、a、bおよびxの定義は前述と同じである)

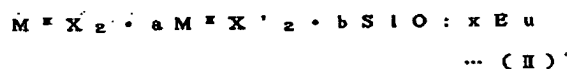
に対応する相対比となるように蛍光体原料混合物を調整したのち、この混合物を中性雰囲気とし

8

のユーロピウムの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物、を用意する。

ここで、上記I)の蛍光体原料としては、少なくともハロゲンが異なる二種もしくはそれ以上のアルカリ土類金属ハロゲン化物が用いられる。場合によっては、さらにハロゲン化アンモニウム(NH₄X⁺；ただし、X⁺はCl、BrまたはIである)などをフラックスとして使用してもよい。

蛍光体の製造に際しては、上記I)のアルカリ土類金属ハロゲン化物、2)の一酸化ケイ素および3)のユーロピウム化合物を用いて、化学量論的に、組成式(II)：



(ただし、M^{II}はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XおよびX'はいずれもCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種

10

のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり；そして、 a は $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 b は $0 < b \leq 3 \times 10^{-2}$ の範囲の数値であり、 x は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である）

に対応する相対比となるように秤量混合して、蛍光体原料の混合物を調製する。

本発明の蛍光体の製造法において、輝度発光輝度の点から、組成式(II)において添加成分である一酸化ケイ素(SiO)の量を表わす b 値は $10^{-2} \leq b \leq 10^{-1}$ の範囲にあるのが好ましい。同じく輝度発光輝度の点から、組成式(II)における $M \equiv X_2$ と $M \equiv X'_2$ との割合を表わす a 値は $0.25 \leq a \leq 6.0$ の範囲にあるのが好ましく、さらに好ましくは $0.5 \leq a \leq 2.0$ の範囲であり、ユーロビウムの賦活量を表わす x 値は $10^{-2} \leq x \leq 10^{-1}$ の範囲にあるのが好ましい。

蛍光体原料混合物の調製は、

i) 上記1)～3)の蛍光体原料を単に混合することによって行なってもよいし、あるいは、

ii) まず、上記1)および2)の蛍光体原料を

11

たのち得られた乾燥物に上記2)の蛍光体原料を混合する方法を利用してもよい。

上記i)、ii)、およびiii)のいずれの方法においても、混合には、各種ミキサー、V型ブレンダー、ボールミル、ロッドミルなどの通常の混合機が用いられる。

次に、上記のようにして得られた蛍光体原料混合物を石英ボート、アルミナルツボ、石英ルツボなどの耐熱性容器に充填し、電気炉中で焼成を行なう。焼成温度は $400 \sim 1300^\circ C$ の範囲が適当であり、好ましくは $500 \sim 1000^\circ C$ の範囲である。発光輝度などの点から、蛍光体の融点(約 $875^\circ C$)より低い温度で焼成を行なうのが特に好ましい。焼成時間は蛍光体原料混合物の充填量および焼成温度などによっても異なるが、一般には $0.5 \sim 6$ 時間が適当である。焼成雰囲気としては、空素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等の中性雰囲気、または少量の水素ガスを含有する空素ガス雰囲気、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気等の弱還元性雰囲気を利用する。一般

13

混合し、この混合物を $1000^\circ C$ 以上の温度で数時間加熱したのち、得られた熱処理物に上記3)の蛍光体原料を混合することによって行なってもよいし、あるいは、

iii) まず、上記1)および2)の蛍光体原料を溶液の状態で混合し、この溶液を加温下(好ましくは $50 \sim 200^\circ C$)で、減圧乾燥、真空乾燥、噴霧乾燥などにより乾燥し、しかるのち得られた乾燥物に上記3)の蛍光体原料を混合することによって行なってもよい。

なお、上記ii)の方法の変法として、上記1)～3)の蛍光体原料を混合し、得られた混合物に上記熱処理を施す方法、あるいは上記1)および3)の蛍光体原料を混合し、この混合物に上記熱処理を施し、得られた熱処理物に上記2)の蛍光体原料を混合する方法を利用してもよい。また、上記iii)の方法の変法として、上記1)～3)の蛍光体原料を溶液の状態で混合し、この溶液を乾燥する方法、あるいは上記1)および3)の蛍光体原料を溶液の状態で混合し、この溶液を乾燥し

12

に上記3)の蛍光体原料として、ユーロビウムの価数が三価のユーロビウム化合物が用いられるが、その場合に焼成過程において三価のユーロビウムは二価のユーロビウムに還元される。

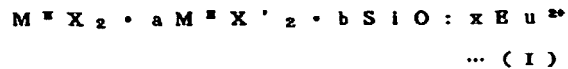
なお、上記の焼成条件で蛍光体原料混合物を一度焼成した後にその焼成物を放冷後粉碎し、さらに再焼成(二次焼成)を行なう方法を利用してもよい。再焼成は上記の中性雰囲気または弱還元性雰囲気下で、 $400 \sim 800^\circ C$ の焼成温度で $0.5 \sim 12$ 時間かけて行なわれる。

上記焼成によって粉末状の本発明の蛍光体得られる。なお、得られた粉末状の蛍光体については、必要に応じて、さらに、洗浄、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。

以上に説明した製造法によって、下記組成式(I)で表わされる本発明の二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体が製造される。

14

組成式 (I) :



(ただし、 $M^{\#}$ 、 X 、 X' 、 a 、 b および x の定義は前述と同じである)

なお、上述の製造法に従って製造される本発明の蛍光体は、 X 線、紫外線、電子線などの放射線を照射した後、450～1000nmの可視乃至赤外領域の電磁波で励起すると近紫外乃至青色領域(発光のピーク波長: 409nm)に蛍光(輝光発光)を発し、前記の新規な $M^{\#} X_2 \cdot a M^{\#} X' \cdot z : Eu^{2+}$ 蛍光体とほぼ同一の輝度発光スペクトルおよび輝度励起スペクトルを示す。

本発明の蛍光体は、特に医療診断を目的とするX線撮影等の医療用放射線撮影および物質の非破壊検査を目的とする工業用放射線撮影などにおいて用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として非常に利用価値の高いものである。

次に本発明の実施例および比較例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を限定するもので

15

た。

【実施例2】

実施例1において、一酸化ケイ素の添加量を0.2mgに変えること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、一酸化ケイ素が含有された二価ユーロピウム賦活塩化臭化バリウム蛍光体($BaCl_2 \cdot BaBr_2 \cdot 0.0001 SiO : 0.001 Eu^{2+}$)を得た。

【実施例3】

実施例1において、一酸化ケイ素の添加量を17.5mgに変えること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、一酸化ケイ素が含有された二価ユーロピウム賦活塩化臭化バリウム蛍光体($BaCl_2 \cdot BaBr_2 \cdot 0.01 SiO : 0.001 Eu^{2+}$)を得た。

【比較例1】

実施例1において、蛍光体原料混合物に一酸化ケイ素を添加しないこと以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、二価ユーロピウム賦活塩化臭化バリウム蛍光体($BaCl_2 \cdot$

はない。

【実施例1】

臭化バリウム($BaBr_2$)の水溶液($1.55 \times 10^{-2} mol/g$) 192.7g、塩化バリウム($BaCl_2$)の水溶液($1.18 \times 10^{-2} mol/g$) 253.5g、および臭化ユーロピウム($EuBr_3$)の水溶液($2.841 \times 10^{-4} mol/ml$) 2.11mlを混合した。この水溶液を60℃で3時間減圧乾燥した後、さらに150℃で3時間の真空乾燥を行った。

次に、得られた蛍光体原料混合物10gと一酸化ケイ素(SiO) 1.75mgを充分に混合した後アルミナルツボに充填し、これを高温電気炉に入れて焼成を行なった。焼成は、一酸化炭素を含む二酸化炭素雰囲気中にて850℃の温度で1.5時間かけて行なった。焼成が完了した後、焼成物を炉外に取り出して冷却した。このようにして、一酸化ケイ素が含有された二価ユーロピウム賦活塩化臭化バリウム蛍光体($BaCl_2 \cdot BaBr_2 \cdot 0.001 SiO : 0.001 Eu^{2+}$)を得

16

$BaBr_2 : 0.001 Eu^{2+}$)を得た。

次に、実施例1～3および比較例1で得られた各蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射したのち、半導体レーザー光(780nm)で励起したときの輝度発光輝度を測定した。その結果を第1表および第1図にまとめて示す。

第1表

相対輝度発光輝度	
実施例1	143
実施例2	122
実施例3	123
比較例1	100

また第1図は、 $BaCl_2 \cdot BaBr_2 \cdot b SiO : 0.001 Eu^{2+}$ 蛍光体における一酸化ケイ素の含有量(b 値)と輝度発光輝度との関係を示すグラフである。

17

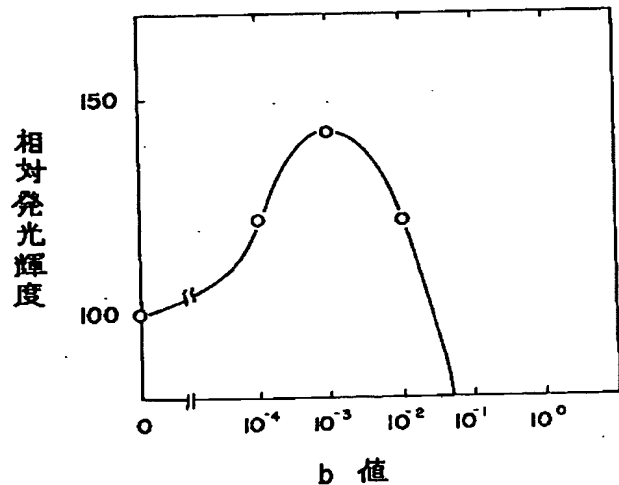
18

第1図から明らかなように本発明の $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot b\text{SiO}_3:0.001\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体は、 b 値が $0 < b \leq 3 \times 10^{-2}$ の範囲にある場合に輝度発光輝度が向上する。特に、 b 値が $10^{-4} \leq b \leq 10^{-2}$ の範囲にある蛍光体は高輝度の輝度発光を示す。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体の具体例である $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot b\text{SiO}_3:0.001\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体における b 値と輝度発光輝度との関係を示すグラフである。

第1図



特許出願人 富士写真フィルム株式会社
代理人 弁理士 柳川泰男

19

手続補正書

昭和59年12月14日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和59年 特許願 第240452号

2. 発明の名称

蛍光体およびその製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (520) 富士写真フィルム株式会社

4. 代理人

住 所 東京都新宿区四谷2-14 ミツヤ四谷ビル8階

☎ (358)1788/9

氏 名 (7467) 弁理士 柳川 泰男

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数 な し

7. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容 別紙の通り

明細書の「発明の詳細な説明」の欄を下記の如く補正致します。

記

- (1) 16頁 7行目の「2.11mL」を「1.06mL」と補正する。
- (2) 16頁12行目の「1.75mg」を「0.88mg」と補正する。
- (3) 17頁 4行目の「0.2mg」を「0.1mg」と補正する。
- (4) 17頁11行目の「17.5mg」を「8.75mg」と補正する。

以 上



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.